#### IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant:

Thomas Dietz, et al.

**Examiner:** 

Unassigned

Serial No.:

Unassigned

Group Art Unit: Unassigned

Filed:

Herewith

Docket:

16853

For: AMPHIPHILIC ORGANOPOLYSILOXANES

Dated:

September 18, 2003

HAVING POLYESTER GROUPS AND USE THEREOF AS

**EMULSIFIERS OR DISPERSING AGENTS** 

Commissioner for Patents P. O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

#### **CLAIM OF PRIORITY**

Sir:

Applicant in the above-identified application hereby claims the right of priority in connection with Title 35 U.S.C. §119 and in support thereof, herewith submits a certified copy of German Patent Application 102 43 992.3, filed on September 21, 2002.

Respectfully submitte

Leopold Prester V Registration No. 19,82

Scully, Scott, Murphy & Presser 400 Garden City Plaza Garden City, New York 11530 (516) 742-4343

#### **CERTIFICATE OF MAILING BY EXPRESS MAIL**

Express Mail Mailing Label Number: EV247989614US

Date of Deposit: September 18, 2003

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service Express Mail Post Office to Addressee service under 37 C.F.R. §1.10 on the date indicated above and is addressed to the Commissioner for Patents, Box 1450, Alexandria, VA

22313-1450.

Dated: September 18, 2003

## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



# Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

102 43 992.3

Anmeldetag:

21. September 2002

Anmelder/Inhaber:

Goldenhald . C. Toodinge

Bezeichnung:

Polyestergruppen aufweisende amphiphile Organopolysiloxane und deren Verwendung als Emulgatoren

oder Dispergierhilfsmittel

IPC:

C 08 G, C 08 L, B 01 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 24. Juni 2003

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

July

Wehner

#### Goldschmidt AG, Essen

# Polyestergruppen aufweisende amphiphile Organopolysiloxane und deren Verwendung als Emulgatoren oder Dispergierhilfsmittel

5

Gegenstand der Erfindung sind Polyestergruppen aufweisende amphiphile Organopolysiloxane und deren Verwendung als Emulgatoren oder als Dispergierhilfsmittel.

Polyestergruppen aufweisende Organopolysiloxane sind seit langem bekannt. So beschreibt beispielsweise die US-A-5 051 489 hydrophobe Siliconpolyesterwachse, die durch Veresterung der Silanolgruppen von Siloxandiolen mit Dicarbonsäuren und Fettsäuren erhalten werden. Hierbei handelt es sich um blockweise aus Dialkoholen und Dicarbonsäuren aufgebaute Polyester, bei denen das Polysiloxan die Funktion des Dialkohols übernimmt.

In der US-A-5 385 730 werden Mischungen beansprucht, bestehend aus einem niedrigviskosen Siliconöl und einem blockweise aufgebauten Polyesterrest tragenden Polysiloxan, dessen Polyesterreste durch Lactonringöffnung erhalten werden. Neben den Polyesterresten können diese Polysiloxane auch langkettige Alkylreste tragen. Es handelt sich hierbei um hydrophobe Polysiloxane, die als Glanzmittel verwendet werden können.

25

30

20

Die JP-B-3046340 beschreibt Polyester, die durch Reaktion von terminalen aliphatischen Hydroxylgruppen enthaltenden Siloxandiolen und Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure und anschließender Umsetzung mit Monocarbonsäuren, z.B. auch Hydroxystearinsäure, erhalten werden. Die Siliconpolyester werden zur Verwendung in der Kosmetik empfohlen.

In der US-A-5 411 729 werden unter anderem Siliconpolyester beschrieben, die durch Umsetzung von seitenständigen oder terminalen Polyetherresten mit freien OH-Gruppen tragenden Siloxanen mit Dicarbonsäuren und Polyhydroxyverbindungen, wie Glycerin und gegebenenfalls mit einer monofunktionellen Carbonsäure erhalten werden. Die Verbindungen werden als Konditioniermittel für das Haar beansprucht.

5

10

20

25

30

Die US-A-5 475 125 beansprucht amphiphile Siliconpolyester, die durch Reaktion eines kammartigen Polyethersiloxans mit freien OH-Gruppen mit einer Dicarbonsäure und einem Fettalkoholethoxylat erhalten werden. Sie werden als Emulgatoren für Siliconölin-Wasser-Emulsionen empfohlen.

dass Siliconpolyester unterschiedlicher Struktur bekannt sind.

Man kann zwei Grundtypen von Polyestern unterscheiden. Zum einen solche, die durch Polykondensation von Polyalkoholen mit Dicarbonsäuren erhalten werden und solche, die durch Selbstkondensation von hydroxyfunktionellen Carbonsäuren bzw. durch Ringöffnungsreaktion entsprechender Lactone erhalten werden.

Der erstgenannte Typ ist blockweise aufgebaut, wenn der Polyal-kohol ein Diol ist. Hierbei kann das Polysiloxan die Funktion des Diols übernehmen wie in der US-A-5 051 489 oder der JP-B-3046340 beschrieben. Das Siloxandiol kann zum einen silanolartige OH-Gruppen tragen, was zu leicht hydrolysierbaren Si-O-C-Bindungen führt, oder Hydroxyalkyl-Gruppen, die hydrolyseresistente Si-C-Bindungen ergeben.

Das Siloxan kann jedoch auch mehr als 2 OH-Gruppen tragen wie in der US-A-5 475 125 dargelegt. Nachteil der so hergestellten

Siliconpolyester ist, dass die eingesetzte Dicarbonsäure verbrückend zwischen zwei Siliconpolyethern wirken kann und schwer kontrollierbare Vernetzungsreaktionen auslöst, die zur völligen Vergelung des Produktes führen können.

5

Aus der in US-A-5 411 729 sind auch Siliconpolyester bekannt, die neben dem polyhydroxyfunktionellen Siloxan zusätzlich eine organische Polyhydroxyverbindung als Baustein enthalten. Aber auch in diesem Fall ist mit Vernetzungreaktionen zu rechnen.

10

Kontrollierter herstellen lassen sich Siliconpolyester durch Ringöffnungsreaktionen von Lactonen mit hydroxyfunktionellen Siloxanen (US-A-5 385 730). Auf diese Weise können Vernetzungreaktionen vollständig vermieden werden.

15

20

25

30

Grundsätzlich lassen sich Polyestersiloxane in amphiphile und nicht amphiphile Typen einteilen. Siloxane, die nur Polyesterreste tragen sind in der Regel hydrophob und zeigen keine Grenzflächenaktivität zwischen einer hydrophilen und einer hydrophoben Phase. Polyestersiloxane, die zusätzlich hydrophile Gruppen wie z. B. Polyetherreste tragen (US-A-5 411 729 und US-A-5 475 125) sind hingegen grenzflächenaktiv und können zum Beispiel als Emulgatoren eingesetzt werden.

1

Die Verwendung von amphiphil modifizierten Polysiloxanen, insbesondere polyethermodifizierten Polysiloxanen, als Emulgatoren und Dispergierhilfsmittel ist seit langem bekannt. So ist die Verwendung von grenzflächenaktiven Siliconpolyethern in Emulgatorsystemen beispielsweise in US-A-4 988 504 ausführlich beschrieben. Es werden Polysiloxanverbindungen vorgeschlagen, die aus a) Einheiten der Formel

#### R<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>

- 5 R = Wasserstoff oder ein substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
  - b) Einheiten der Formel

10

25

30

#### RR1SiO2/2

 $R^1$  = Polyalkylenether der Formel

15  $-R^3a - (OR^2) n - OR^4$ 

 $R^2 = -CH_2CH_2-,$ 

 $R^3$  = substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,

 $R^4 = R,$ 

n hat einen Wert von 5 bis 20 und

a ist 0 oder 1, und

c) Endgliedern der Siloxankette

bestehen, wobei das Molekulargewicht der Komponente a) etwa 25.000 bis 35.000 betragen soll.

Diese Emulgatoren mit seitenständigen Polyoxyalkylengruppen sollen verbesserte Eigenschaften für Antiperspirantsticks in bezug auf Stabilität und niedrigen Wachsanteil bewirken. Die EP-B-0 407 089 betrifft eine transparente Wasser-in-Silikonöl-Emulsion, geeignet zur äußeren Anwendung auf Säugetierhaut oder -haar, umfassend zusätzlich zu Wasser:

- 5 i. 1 bis 50 Gew.-% eines flüchtigen Polydimethylsiloxans;
  - ii. 0,1 bis 20 Gew.-% eines Silikontensid-Inhaltsstoffs, umfassend ein Polymer von Dimethylpolysiloxan mit Polyoxyethylen- und/oder Polyoxypropylen-Seitenketten mit einem Molekulargewicht von 10.000 bis 50.000 und der Strukturformel:

$$\begin{array}{c|c} CH_3 & CH_3 \\ CH_3 - Si - O - CH_3 \\ CH_3 & CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c|c} CH_3 \\ Si - O - CH_3 \\ CH_3 & CH_3 \end{array}$$

15 worin

10

R = -H oder

$$- - \left[ \begin{array}{c} \mathrm{CH_2CH_2O} \end{array} \right]_{\mathbf{a}} \left[ \begin{array}{c} \mathrm{CH_2CHO} \end{array} \right]_{\mathbf{b}} \mathrm{H}$$

20 ist,

25

a einen Wert von 9 bis 115 hat,

b einen Wert von 0 bis 50 hat,

x einen Wert von 133 bis 673 hat,

y einen Wert von 25 bis 0,25 hat und

iii. 1 bis 50 Gew.-% eines transparenzgebenden Mittels, das mindestens ein mehrwertiger Alkohol ist.

In der EP-B-0 176 844 wird die Verwendung von Polysiloxanen mit 30 kammartig angelagerten Polyether- und langkettigen Alkyresten als Emulgatoren zur Herstellung von W/O-Emulsionen, deren ölige Phase aus Siliconöl besteht oder dieses enthält, beansprucht. Die EP-A-O 819 426 beschreibt die Verwendung von endständig modifizierten Polyethersiloxanen als Emulgatoren in W/O-Emulsionen.

5

10

15

20

25

Der Nachteil der hier beschriebenen polyethermodifizierten Polysiloxane ist jedoch, dass bei deren Verwendung als Emulgatoren in W/O-Emulsionen unerwünscht hohe Emulsionsviskositäten, insbesondere bei Emulsionen mit einem hohen Wasserphasengehalt, erzielt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist deshalb die Bereitstellung von Emulgatoren für kosmetische W/O-Emulsionen, die eine niedrige Viskosität aufweisen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch die Verwendung von Organopolysiloxan-Copolymeren, enthaltend im Mittel mindestens eine über einen Spacer an das Siloxan gebundene Polyestergruppe und im Mittel mindestens eine über einen Spacer an das Siloxan gebundene hydrophile Gruppe.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Organopolysiloxan-Copolymere, enthaltend im Mittel mindestens eine über einen Spacer an das Siloxan gebundene Polyestergruppe und im Mittel mindestens eine über einen Spacer an das Siloxan gebundene hydrophile Gruppe, der allgemeinen Formel (I):

$$R^{2} = SiO - Si$$

worin bedeuten

10

15

20

R¹ gleich oder verschieden sind und Alkylreste mit 1 bis
30 Kohlenstoffatomen oder Phenylreste,

 $R^2$  unabhängig voneinander  $R^1$ ,  $-A-R^3$  oder  $-B-R^4$  in denen

-A- eine divalente Albulonour Grund die 24 C-Atomen, die gegebenenfalls verzweigt ist und/oder Doppelbindungen enthalten kann, und/oder eine divalente Polyoxyalkylen-Gruppe der allgemeinen durchschnittlichen Formel

 $\label{eq:continuous} -\text{R}^5-\left(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\right){}_q-\left(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}\right){}_r-\left(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}\right){}_s-\text{ in der}$ 

q = 1 bis 100,

r = 0 bis 100,

s = 0 bis 100,

R<sup>5</sup> eine divalente Alkylenoxy-Gruppe ist, mit 1 bis 24 C-Atomen, die gegebenenfalls verzweigt ist und/oder Doppelbindungen enthalten kann,

R<sup>3</sup> ein Polyesterrest der allgemeinen Formel

worin

t ganze Zahlen im Bereich von 1 bis 10 darstellt, und [-(O=C)-S-O-] das Fragment einer entsprechenden Hydroxycarbonsäure HO-(O=C)-S-OH bedeutet, in dem

-S- ein gegebenenfalls verzweigter und/oder Doppelbindungen enthaltender Alkylenrest mit 5 bis 30 Kohlenstoffatomen ist, mit der Maßgabe, dass zwischen der Carbo-xylgruppe [HO-C(O)-] und der Hydro-xylgruppe[-OH] mindestens 5 Kohlenstoffatome sind;

-B- als Spacer zwischen Siloxangerüst und dem Rest R<sup>4</sup> fungiert und von aus dem Stand der Technik für hydrophilmodifizierte Siloxane bekannter Art ist

R<sup>4</sup> ein hydrophiler Rest der allgemeinen durchschnittlichen Formel

 $-R^6 - (C_2H_4O)_q - (C_3H_6O)_r - (C_4H_8O)_s - R^7$  in der

q = 1 bis 100,

r = 0 bis 100,

s = 0 bis 100,

R<sup>6</sup> eine divalente Alkylen- oder Alkylenoxy-Gruppe mit 1 bis 24 C-Atomen, die gegebenenfalls verzweigt ist und/oder Doppelbindungen enthalten kann;

R<sup>7</sup> ein Wasserstoffatom, Alkyl- oder Acyl-Rest mit 1 bis 20 C-Atomen ist, oder

ein Polyhydroxyorganyl-Rest, insbesondere ein Glycerin-, Polyglycerin-, Zucker- oder Zuckerderivat-Rest, ein Polyvinylalkoholrest, ein Carboxylat-, Sulfat- oder Phosphat-Rest, ein Ammonium-Rest oder ein amphoteres Betain- oder Amphoglycinat-Rest,

5

10

15

20

25

30

 $R^4$ 

- a einen Wert von 1 bis 1.000, vorzugsweise 5 bis 500, insbesondere 10 bis 150 und
- b einen Wert von 0 bis 10 hat, insbesondere < 2 ist, mit der Maßgabe, dass im statistischen Mittel mindestens jeweils ein Rest  $R^2 = -A-R^3$  und  $R^2 = -B-R^4$  enthalten ist, oder für den Fall, dass kein Rest  $-B-R^4$  enthalten ist, mindestens ein Rest  $R^2 = -A-R^3$  enthalten ist, bei dem -A- einer divalenten Polyoxyalkylen-Gruppe der oben beschriebenen allgemeinen durchschnittlichen Formel
- 10  $-R^5 (C_2H_4O)_g (C_3H_6O)_r (C_4H_8O)_s \text{entspricht.}$

5

15

20

25

30

Eine bevorzugte Ausführung des Gegenstands der Erfindung sind Organopolysiloxan-Copolymere der allgemeinen Formel (I), in der das Fragment  $[-(O=C)-S-O-]_t$  dem Rest der 12-Hydroxystearinsäure oder der Ricinolsäure entspricht und t zwischen 2 und 5 liegt.

Eine weitere bevorzugte Ausführung des Gegenstands der Erfindung sind Organopolysiloxan-Copolymere der allgemeinen Formel (I), in denen der hydrophile Rest ausgewählt ist aus der Gruppe der Polyether.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der Polysiloxan-Copolymeren der allgemeinen Formel (I) als Emulgatoren, gegebenenfalls unter Mitverwendung weiterer Emulgatoren, für die Herstellung niedrigviskoser W/O-Emulsionen mit hohem Gehalt an disperser Phase.

Ein weiterer Gegenstand der Anmeldung sind Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen, dadurch gekennzeichntet, dass die Polyesterreste entweder durch Hydrosilylierung von Doppelbindungen tragenden Polyestern an Polyhydrogensiloxane oder durch Veresterung von OH-funktionellen Polysiloxanen mit freien Carboxylgruppen tragenden Polyestern, und die

hydrophilen Reste durch aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren an das Polysiloxan angelagert werden.

Die Spacer (B) sind die aus dem Stand der Technik bekannten Reste wie  $C_{1-24}$  Alkylenrest, welche gegebenenfalls verzweigt sein können, gegebenenfalls Mehrfachbindungen oder Heteroatome wie insbesondere Sauerstoffatome und/oder funktionelle Gruppen wie insbesondere Hydroxylgruppen enthalten können.

5

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden in Mengen von ca. o,5 bis ca. 4 Gew.-%, bzogen auf die Geamtformulierung, zur Herstellung von wässrigen Dispersionen und Emulsionen, insbesondere zur Herstellung von W/O-Emulsionen für kosmetische Zwecke verwendet, wobei die für diese Anwendungsgebiete bekannten Rezepturbestandteile wie Ölkomponente, Fette und Wachse, Polyole, aktive Wirkstoffe wie Vitamine, Fruchtsäuren und Aminosäuren wie Kreatin, Parfümöle, Farbstoffe, Pigmente, UV-Filter, Elektrolyte in den üblichen Mengen mitverwendet werden.

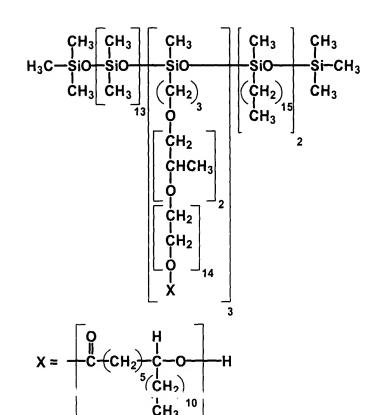
Beispiele erfindungsgemäßer Verbindungen sind:

$$X = \begin{array}{c} CH_{2} CH_{2} CH_{2} \\ CH_{2} \\ CH_{3} \\ CH_{3} \\ CH_{3} \end{array} \xrightarrow{\begin{array}{c} CH_{3} \\ CH_{2} \\ CH_{2} \\ CH_{3} \end{array}} CH_{2} CH_{2}$$

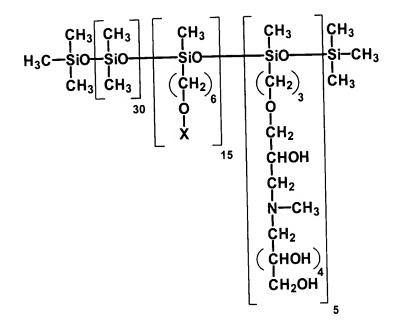
$$X = \frac{\begin{bmatrix} O & H & \\ H & C & CH_2 & C & O \\ & CH_3 & & CH_3 \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} CH_3 & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ \end{bmatrix}_2}$$

$$\begin{array}{c|c} \mathsf{CH}_3 & \mathsf{CH}_3 & \mathsf{CH}_3 \\ \mathsf{H}_3 & \mathsf{CH}_3 & \mathsf{CH}_3 \\ \mathsf{CH}_3 & \mathsf{CH}_3 & \mathsf{CH}_3 \\ \mathsf{CH}_3 & \mathsf{CH}_2 & \mathsf{CH}_2 \\ \mathsf{CH}_2 & \mathsf{CH}_2 & \mathsf{CH}_2 \\ \mathsf{CH}_2 & \mathsf{CH}_2 & \mathsf{CH}_3 \\ \mathsf{CH}_2 & \mathsf{CH}_3 & \mathsf{CH}_3 \\ \mathsf{CH}_2 & \mathsf{CH}_2 & \mathsf{CH}_3 \\ \mathsf{CH}_2 & \mathsf{CH}_3 & \mathsf{CH}_3 \\ \mathsf{CH}_3 & \mathsf{CH}_3 & \mathsf{CH}_3 & \mathsf{CH}_3 \\ \mathsf{CH}_3 & \mathsf{CH}_3 & \mathsf{CH}_3 \\ \mathsf{CH}_3 & \mathsf{CH}_3 & \mathsf{CH}_3 & \mathsf{CH}_3 \\ \mathsf{CH}_3$$

$$X = -\begin{bmatrix} O & H & \\ -C & (CH_2) & C & -O \\ & & CH_2 & \\ & & CH_3 & \\ & & & CH_3 & \\ \end{bmatrix}$$



$$X = \begin{bmatrix} O & H \\ H & C \\ C & CH_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C & -O \\ C & CH_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C & CH_2 \\ C & CH_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C & CH_2 \\ C & CH_3 \end{bmatrix}$$



$$X = \begin{bmatrix} C & H & \\ C & CH_2 & C & \\ C & CH_2 & C & \\ C & CH_3 & 10 \\ C & CH_3 & 10 \end{bmatrix}$$

$$X = \frac{\begin{bmatrix} O & H & \\ H & C & CH_2 & C & -O \\ & C & CH_2 & C & -O \\ & C & CH_3 & 10 \end{bmatrix}_{A} H$$

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung.

#### Beispiel 1:

5

10

15

71,8 g Polyhydroxystearinsäure (n = 2, Säurezahl = 93,7 mg KOH/g) werden aufgeschmolzen, homogenisiert und zusammen mit 112,2 g eines doppelt endständig modifizierten Polyethersiloxans (Siloxankettenlänge N = 10), Molekulargewicht des Polyethers (100 % Polyethylenglyol) = 600 g/mol, OH-Zahl des Polyethersiloxans: 60 mg KOH/g) und 120 g Toluol in einen 500-ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit Wasserabscheider, Rührer und Thermometer, übergeführt. Es werden 0,55 g Methansulfonsäure zugegeben und die Mischung 6 h auf 125 °C unter Rühren erhitzt. Anschließend wird am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel bei 80 bis 100 °C entfernt. Man erhält eine klare, bräunlich gefärbte Flüssigkeit. Der Umsatz, bestimmt über den Endwert der Säurezahl, beträgt ca. 99 %.

### Beispiele 2 bis 4:

### Tabelle 1:

5 Experimentelle Einzelheiten zu den Beispielen 2 bis 4

Bei-	Polyether-	Einwaage	Einwaage	Einwaage	Einwaage	
spiel	siloxan:	Polyether-	Poly-	Methan-	Toluol	
Nr.	Siloxanketten-	siloxan	hydroxy-	sulfon-	[g]	
	länge N,	[g]	stearin-	säure		
	Molekulargewicht		säure	[g]		
	Polyether MW		[g]			
	[g/mol],					
	OH-Zahl					
	Polyether-					
	siloxan					
	[mg KOH/g]					
2	N = 10,	98,2	93,5	0,58	120	
	MW = 400,					
	OH-Zahl = 80					
3	N = 20,	114,1	80,1	0,58	120	
	MW = 400,	·	·	·		
	OH-Zahl = 59					
4	N = 80,	154,3	36,7	0,57	120	
	MW = 400,	,	•	,		
	OH-Zahl = 93,7					

## Anwendungstechnischer Teil:

Beispiel 5:

Phase	Emulsion Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	(Angaben der									
	Inhaltsstoffe									
	in %)									
A	Emulgator aus	_	2	-	1,5	1,5	-	-	-	-
	Beispiel 2									
	Emulgator aus	2	-	2	-	-	1,5	1,5	-	-
	Beispiel 3			_						
	Cetyl	-	-	-	_	-	-	-	2	2
	Dimethicone									
					] 	 	 		 	
	(ABIL EM 90)									
	Diisostearoyl	_	-	-	0,5	0,5	0,5	0,5	-	-
	Polyglyceryl-									
	3 Dimer									
	Dilinoleate									
	(ISOLAN PDI)									
	Microcrys-	-	-	_	-	-	-	0,25	-	-
	talline Wax									
	Castor Wax	-	-	-	-	-	-	0,25	-	-
	Mineral Oil	-	23	23	23	-	-	8	23	7,6
	Ethylhexyl	23	-	-	-	23	23	8	-	7,7
	Stearate	!								
	Caprylic/Capric		-	-	-	-		8	-	7,7
	Triglyceride									

	Phase	Emulsion Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	,	(Angaben der									
		Inhaltsstoffe									
		in %)									
	В	Glycerin	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45	3,35	2,45	2,45
		Bronopol	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
		Magnesium	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5
		Sulfphate									
		Heptahydrate						i			
		Water	72	72	72	72	72	72	68	72	72
)		Emulsions-	V1								
		viskosität [Pas]	= 9	= 6	= 10	= 11	= 8	= 8	= 12	= 36	= 52
		nach 2 Tagen bei	V1	V2							
			- 7	- K	- 7	= 10	= 7	= 9	= 13	= 22	= 28
ļ		(V 1) sowie nach			}						
		2 Monaten bei	,								
į		Raumtemperatur									
		(V 2)									



Die Emulsionen werden hergestellt, indem die Komponenten von Phase B unter Rühren zu den Komponenten von Phase A gegeben werden und anschließend 1 min. mit einem Hand-Rotor-Stator-Mixer homogenisiert werden.

5

10

20

25

Im Fall der Emulsion 7 müssen die Komponenten der Phase A auf ca. 80 °C erhitzt werden, damit die wachsartigen Komponenten (Microcrystalline Wax und Castor Wax) geschmolzen werden. Man kann die Ölphase anschließend wieder auf Raumtemperatur abkühlen und sonst wie oben beschrieben verfahren.

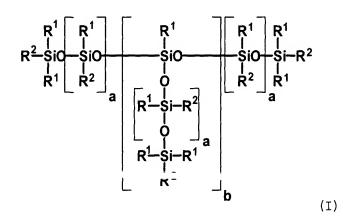
Bei den Emulsionen 8 und 9 handelt es sich um Vergleichsemulsionen. Beim direkten Vergleich von Emulsion 2 mit Vergleichsemulsion 9 wird emulsion 8 bzw. von Emulsion 3 mit Vergleichsemulsion 9 wird den erfindungsgemäßen Verbindungen als Emulgatoren eine deutlich niedrigere Emulsionsviskosität erzielt wird: 6 zu 36 und 10 zu 52 Pas, die auch - im Gegensatz zu den Vergleichsemulsionen - über die Lagerzeit von mind. 2 Monaten stabil ist, während im Fall der Vergleichsemulsion 8 die Viskosität deutlich von 36 auf 22 und im Fall der Vergleichsemulsion 9 von 52 auf 28 Pas abfällt.

.

Die Emulsionen 4 bis 7 zeigen ferner, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen auch in Kombination mit herkömmlichen Emulgatoren zu den gewünscht niedrigen Emulsionsviskositäten führen.

#### Patentansprüche:

Organopolysiloxan-Copolymere, enthaltend im Mittel mindestens eine über einen Spacer an das Siloxan gebundene Polyestergruppe und im Mittel mindestens eine über einen Spacer an das Siloxan gebundene hydrophile Gruppe, der allgemeinen Formel (I):



10

5

worin bedeuten

- R¹ gleich oder verschieden sind und Alkylreste mit 1
  bis 30 Kohlenstoffatomen oder Phenylreste,
- $R^2$  unabhängig voneinander  $R^1$ ,  $-A-R^3$  oder  $-B-R^4$  in denen

15

-A- eine divalente Alkylenoxy-Gruppe mit 3 bis 24 C-Atomen, die gegebenenfalls verzweigt ist und/oder Doppelbindungen enthalten kann,

20

und/oder eine divalente Polyoxyalkylen-Gruppe der allgemeinen durchschnittlichen Formel

$$-R^5-(C_2H_4O)_q-(C_3H_6O)_r-(C_4H_8O)_s-$$

in der

q = 1 bis 100,

r = 0 bis 100,

s = 0 bis 100,

R<sup>5</sup> eine divalente Alkylenoxy-Gruppe ist, mit 1 bis 24 C-Atomen, die gegebenenfalls verzweigt ist und/oder Doppelbindungen enthalten kann,

R<sup>3</sup> ein Polyesterrest der allgemeinen Formel

worin

ganze Zahlen im Bereich von 1 bis 10 darstellt, und [-(O=C)-S-O-] das Fragment einer entsprechenden Hydroxycarbonsäure

HU- (U=C) -5-011 DEGCGCCC, 111 30...

-S- ein gegebenenfalls verzweigter und/oder Doppelbindungen enthaltender Alkylenrest mit 5 bis 30 Kohlenstoffatomen ist, mit der Maßgabe, dass zwischen der Carbo-xylgruppe [HO-C(O)-] und der Hydro-xylgruppe[-OH] mindestens 5 Kohlenstoffatome sind;

-B- als Spacer zwischen Siloxangerüst und dem Rest R<sup>4</sup> fungiert und von aus dem Stand der Technik für hydrophilmodifizierte Siloxane bekannter Art ist

R<sup>4</sup> ein hydrophiler Rest der allgemeinen durchschnittlichen Formel

 $-R^6 - (C_2H_4O)_q - (C_3H_6O)_r - (C_4H_8O)_s - R^7$  in der

q = 1 bis 100,

r = 0 bis 100,

s = 0 bis 100,

10

5

15

20

25

R<sup>6</sup> eine divalente Alkylen- oder Alkylenoxy-Gruppe mit 1 bis 24 C-Atomen, die gegebenenfalls verzweigt ist und/oder Doppelbindungen enthalten kann;

R<sup>7</sup> ein Wasserstoffatom, Alkyl- oder Acyl-Rest mit
1 bis 20 C-Atomen ist, oder

R<sup>4</sup> ein Polyhydroxyorganyl-Rest, insbesondere ein Glycerin-, Polyglycerin-, Zucker- oder Zuckerde-rivat-Rest, ein Polyvinylalkoholrest, ein Carboxylat-, Sulfat- oder Phosphat-Rest, ein Ammonium-Rest oder ein amphoteres Betain- oder Amphoglycinat-Rest,

a einen Wert von 1 bis 1.000 und

5

10

20

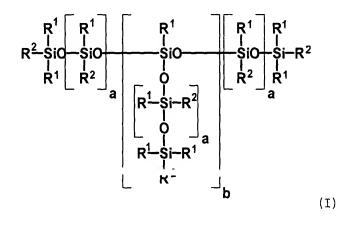
- b einen Wert von 0 bis 10 hat mit der Maßgabe, dass im statistischen Mittel mindestens jeweils ein Rest  $R^2 = -A-R^3$  und  $R^2 = -B-R^4$  enthalten ist, oder für den Fall, dass kein Rest  $-B-R^4$  enthalten ist, mindestens ein Rest  $R^2 = -A-R^3$  enthalten ist, bei dem -A- einer divalenten Polyoxyalkylen-Gruppe der oben beschriebenen allgemeinen durchschnittlichen Formel
  - $-R^{5}-(C_{2}H_{4}O)_{q}-(C_{3}H_{6}O)_{r}-(C_{4}H_{8}O)_{s}-$  entspricht.
- Organopolysiloxan-Copolymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Fragment [-(O=C)-S-O-]<sub>t</sub> dem Rest der 12-Hydroxystearinsäure oder der Ricinolsäure entspricht und t zwischen 2 und 5 liegt.
- Organopolysiloxan-Copolymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der hydrophile Rest R<sup>4</sup> ein Rest aus der Gruppe Polyether, Polyglycerin, Polyvinylalkohol, Zuckeroder Zuckerderivate ist.

- 4. Organopolysiloxan-Copolymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass b = 0 und a = 10 bis 150 ist.
- 5. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I), dadurch gekennzeichntet, dass die Polyesterreste entweder durch Hydrosilylierung von Doppelbindungen tragenden Polyestern an Polyhydrogensiloxane oder durch Veresterung von OH-funktionellen Polysiloxanen mit freien Carboxylgruppen tragenden Polyestern und die hydrophilen Reste durch aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren an das Polysiloxan angelagert werden.
  - 6. Verwendung der Polysiloxan-Copolymeren der allgemeinen For.... (T) als Emulgatoren und Dispergierhilfsmittel.
  - 7. Verwendung der Polysiloxan-Copolymeren der allgemeinen Formel (I) als Emulgatoren, gegebenenfalls unter Mitverwendung weiterer Emulgatoren, für die Herstellung niedrigviskoser W/O-Emulsionen mit hohem Gehalt an disperser Phase.

- 8. Dispersionen und Emulsionen, enthaltend mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel (I).
- 9. Kosmetische W/O-Emlsionen, enthaltend 0,5 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformulierung, mindestens einer der Verbindungen der allgemeinen Formel (I).

Zusammenfassung:

Gegenstand der Erfindung sind Organopolysiloxan-Copolymere, enthaltend im Mittel mindestens eine über einen Spacer an das Siloxan gebundene Polyestergruppe und im Mittel mindestens eine über einen Spacer an das Siloxan gebundene hydrophile Gruppe, der allgemeinen Formel (I):



10